



TITLE:

Development of Novel π -Conjugated Compounds Based on Tripyrrin(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Umetani, Masataka

CITATION:

Umetani, Masataka. Development of Novel π -Conjugated Compounds Based on Tripyrrin.
京都大学, 2020, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2020-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k22269>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	梅谷 将隆
論文題目	Development of Novel π -Conjugated Compounds Based on Tripyrrin (トリピリンを基盤とした新規 π 共役化合物の創出)		
(論文内容の要旨)			
<p>ヘテロ原子が導入されたポルフィリンはヘテロポルフィリンと呼ばれ、導入によってその光学的、電子的、磁氣的性質を多様に変化させられることが知られている。ヘテロポルフィリンの合成には芳香族求核置換反応がよく用いられ、近年では2つのピロールからなるジピリンを前駆体として用いることで様々な5, 15-ジヘテロポルフィリンの合成が報告されている。しかしながら、より対称性の低いヘテロポルフィリンの合成は非常に限られていた。そこで申請者は3つのピロールからなる鎖状共役化合物であるトリピリンに着目し、α位にブロモ基を導入したトリピリンを前駆体として用いることで従来の手法では合成し得なかったヘテロポルフィリンや二重らせん構造を形成する分子の合成およびその基礎物性の解明に取り組んだ。</p> <p>トリピランからNBSによるブロモ化とDDQによる酸化によってα, α'-ジブロモトリピリンを合成することに成功した。この化合物はアニリンやその誘導体などの求核剤に対し高い反応性を持つことがわかった。トリピリンにアニリンを導入したα, α'-ジアニノトリピリンは結晶構造中において二重らせん構造を形成することが分かった。この二重らせん構造の形成には分子間および分子内の水素結合が関与していた。また、結晶化させる溶媒を変えることによって二重らせん構造を持たない単量体の構造も得られた。溶液中においてこの化合物は単量体と二量体の平衡状態にあるとわかった。アニリンユニットに置換基を導入した化合物も合成し、会合定数の置換基効果も検討した。次にα, α'-ジブロモトリピリンと硫化ナトリウムの求核置換反応によって5位と20位の炭素原子が硫黄原子によって置換された5,20-ジチアヘキサフィリンを、α位にアミノ基を持つトリピリンの二量化反応によって5位と20位の炭素原子が窒素原子によって置換された5,20-ジアザ[28]ヘキサフィリンを合成した。このジチアヘキサフィリンは非芳香族性を示したが、ジアザ[28]ヘキサフィリンは弱い28π反芳香族性を示すことが明らかになった。また、ジアザ[28]ヘキサフィリンは酸化することによって26π芳香族性に変換できることを見いだした。また、ジアザ-<i>m</i>-ベンジポルフィリンおよびジアザ-<i>p</i>-ベンジポルフィリンの合成にも成功した。ジアザ-<i>p</i>-ベンジポルフィリンは酸化することによって非芳香族性から18π芳香族性へと変化することを見いだした。α, α'-ジブロモトリピリンに対し、ジイミノピロール誘導体を作用させることによってβ位にベンゾ縮環構造やスルファニル基を持つ5,10-ジアザポルフィリンを合成できることを見いだした。スルファニル基を持つジアザポルフィリンに還元的脱保護反応を行い、β位が無置換の5,10-ジアザポルフィリンを合成した。この反応ではそれぞれ異なる位置のβ位が過剰に還元された5,10-ジアザクロリンが2種類得られた。合成したジアザポルフィリンおよびジアザクロリンは18π芳香族性を示すことがわかった。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は α 位にブロモ基を持つトリピリンを合成し、求核剤として種々のアニリン誘導体と反応させることによってその求核置換反応に対する反応性を確かめた。また、アニリンを導入したトリピリンの二量化による二重らせん構造の存在を明らかにし、その結晶構造中における水素結合の様式や溶液中における会合挙動や置換基効果について詳細に検討した。人工二重らせん分子に関する研究はDNAの生態模倣や機能性分子の創出といった観点から注目を集めており、新たな構造モチーフの開発は重要な課題である。また、先行研究における二重らせん分子はほとんど可視領域に吸収を持たないのに対し、この研究で得られた分子は可視領域に強い吸収を持ち、二重らせん構造を色素としての機能性分子へと展開できた点は重要な成果である。加えて、アニリン部位にかさ高い置換基を導入した分子が二重らせん構造を形成しないものの、互変異性によって構造が変化するため吸収スペクトルの溶媒効果が発現したことも興味深い。

続いて申請者はジブロモトリピリンを前駆体として5, 10-ジアザポルフィリンや5, 20-ジヘテロヘキサフィリン、ジアザベンジポルフィリンなど様々なヘテロポルフィリンの合成を行った。また、 π 共役系にドーブされたヘテロ原子の摂動を受けた物性に着目し、先行研究のポルフィリン類縁体と比較することによって、その光学特性や芳香族性の有無について明らかにした。これまでに5, 15-ジヘテロポルフィリンの合成は数多く報告されているものの、収率を向上させるために金属テンプレートを用いる必要があることや、より対称性の低いジヘテロポルフィリンの合成には適用できないなどの課題があったのに対し、本研究において得られたヘテロポルフィリンはいずれもその合成において金属テンプレートを必要としなかったことも特筆すべきである。

さらに申請者は合成したヘテロポルフィリンに対し、酸化還元挙動について調査し、得られた化合物の測定結果の比較からその構造や芳香族性の変化について明らかにした。これはジアザヘキサフィリンやジアザベンジポルフィリンに導入された窒素原子が酸化還元によってアミン型とイミン型の間で可逆に変換できることに由来するものであり、通常のポルフィリンにはない特性である。

以上のように申請者は、ジブロモトリピリンを用いることでヘテロポルフィリンや二重らせん分子などの新規な機能性分子の創出に取り組んだ。一連の研究において、従来の手法では合成が困難であった種々の化合物の合成が達成された。様々な求核置換反応に対する基質となりうるジブロモトリピリンを合成したこと、それに伴いトリピリンを前駆体として用いた新たな合成手法を開発した点にも意義がある。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年1月14日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降